Zum

Studium der β Halogenketone.

Untersuchungen über Derivate des β Chlor ω benzylacetophenons.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

FELIX SCHNEIDER.

STRASSBURG
Elsässische Druckerei vormals G. Fischbach
1895.

Zum

Studium der β Halogenketone.

Untersuchungen über Derivate des β Chlor ω benzylacetophenons.

INAUGURAL-DISSERTATION

zu

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

FELIX SCHNEIDER.

STRASSBURG
Elsässische Druckerei vormals G. Fischbach
1895.

Von der Fakultät genehmigt am 19. Juni 1895.

Dem Andenken

meines inniggeliebten jüngst verstorbenen Vaters

in tiefer Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde während des Wintersemesters 1894/95 im Laboratorium der Chemieschule zu Mülhausen i/E., auf Anregung und unter Leitung des Privatdocenten an der Universität Basel und Docenten und Assistenten an der hiesigen Anstalt Herrn Dr. Hans Rupe ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdocenten Dr. Hans Rupe für die mir bei Ausführung der vorliegenden Untersuchungen allezeit von ihm zu Teil gewordene liebenswürdige Unterstützung durch Rat und That an dieser Stelle aufs Herzlichste zu danken.

Zugleich spreche ich hier meinen verehrten Lehrern, Herrn Direktor Prof. Dr. E. Nölting, sowie den Herren Dr. Beckenkamp und Wild für das rege Interesse, das sie meinen Studien stets entgegenbrachten, meinen wärmsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0031

Zum Studium der β Halogenketone.

Ueber Derivate des β Chlor ω benzylacetophenons.

Einleitung.

In der vorliegenden Abhandlung werden eine Reihe Derivate des β Chlor ω benzylacetophenons

$$C_6H_5 - CHCl - CH_2 - CO - C_6H_5$$

besprochen werden. In erster Linie handelte es sich darum, die Constitution obigen Chlorketons als eines β Chlorderivates mit Sicherheit festzustellen. Claisen und Claparède nämlich, welche diese Verbindung durch Addition von Salzsäure an das Benzalacetophenon erhielten,[1] liessen die Frage offen, ob das Chlor in α oder in β Stelle zur Ketogruppe addiert würde.

Es ist mir nun gelungen, diese Frage im Sinne der β Stellung zu entscheiden, indem ich die Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe ohne Anwendung von Wärme studierte. Hierbei tritt sehr leicht Bildung eines 1 : 3 : 5 Triphenylpyrazolins ein, was nur der Fall sein kann, wenn

[1] Berl. Berichte 14. 2460.

das Chlor in β Stelle zur Ketogruppe steht; es verläuft nämlich dann die Reaktion hier in analoger Weise wie bei den β Diketonen, welche sich mit Phenylhydrazin folgendermassen zu Pyrazolverbindungen umsetzen:

$$\text{z. B. } C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - C_6H_5$$

giebt mit Phenylhydrazin:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH - CO - C_6H_5 \\ \qquad + H - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{/}{N}} - NH_2 \qquad = \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH - C - C_6H_5 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ C_6H_5 - C \qquad N \\ \qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad N \\ \qquad\qquad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad C_6H_5 \end{array} \quad , \text{ 1 : 3 : 5 Triphenylpyrazol.} \quad + 2\,H_2O.$$

In ganz gleicher Weise reagiert dann das β Chlor-ω-benzylacetophenon und giebt eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung, ein Pyrazolinderivat, das Triphenylpyrazolin:

$$C_6H_5 - CH\,Cl - CH_2 - CO - C_6H_5 + H_2 - N - NH - C_6H_5 =$$

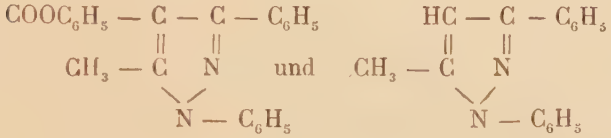
$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_2 - C - C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\quad \| \\ C_6H_5 - CH \qquad N \\ \qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad N - C_6H_5 \end{array} \quad + H_2O + HCl.$$

Die ersten Verbindungen dieser Klasse der Pyrazolderivate wurden von Ludwig Knorr gemeinsam mit Blank[1] beschrieben.

---

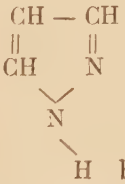
[1] Berl. Bericht. 18. 311.

Der erste Körper dieser Art war der durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetessigester erhaltene Methyldiphenylpyrazolkarbonsäureester und das daraus gebildete Methyldiphenylpyrazol:



Den Namen Pyrazol leitete Knorr von dem des Pyrrols ab, indem er die Pyrazolkörper als Derivate des Pyrrols

auffasste und nachwies, in denen eine der NH-Gruppe benachbarte Methingruppe durch N ersetzt sei, das einfachste Pyrazol also die Formel

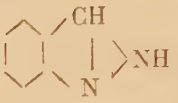


besitze.

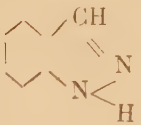
Bei seinen weiteren Forschungen auf diesem Gebiete erhielt Knorr[1] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetbenzalessigester Verbindungen, welche beiden obigen

[1] Berl. Berichte 18. 931.

Körpern isomer waren; ihre Isomerie erklärte er so wie die im Indazol:



und Isindazol:



und er bezeichnete dem entsprechend dieselben als Isomethyldiphenylpyrazolcarbonsäureester resp. Isomethyldiphenylpyrazol.

Eine andere Untersuchung[1] galt dem Verhalten von p u o Nitrobenzoylacetessigester gegen Phenylhydrazin und es wurden hierbei die obigen Pyrazolkörpern entsprechenden Nitroverbindungen erhalten.

Eine bedeutende Erweiterung erfuhr dann das Studium der Pyrazolkörper durch die von demselben Autor in den Annalen[2] veröffentlichte Abhandlung: „Ueberführung des Acetessigesters in Pyrazolderivate". Er stellte hier fest, dass die von Emil Fischer[3] gefundene Bildung von Diphenylpyrazol aus Benzoylaceton und Phenylhydrazin auch auf andere derartige Ketone ausgedehnt werden kann, d. h. dass alle β Diketone der Formel:

$$R' - CO - CHR'' - CO - R'''$$

mit primären aromatischen Hydrazinen unter Bildung von Pyrazolderivaten reagieren; ferner fand er, dass die ebenfalls von Emil Fischer entdeckte Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzalacetophenon, welche ein Diphenylpy-

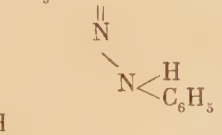
[1] Berl. Ber. 18. 2256.
[2] Annalen 328. 141.
[3] Berl. Ber. 18. 2131.

razol und ein Diphenyldihydropyrazol lieferte, auch so erweitert werden könne, dass die meisten ungesättigten Ketone und Aldehyde der Formeln:

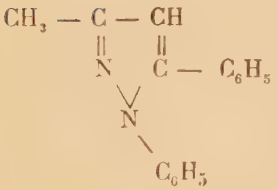
$$R' - CO - CR'' = CHR''' \text{ und } HCO - CR' = CHR''$$

befähigt sind, mit primären aromatischen Hydrazinen zu Pyrazolderivaten zusammenzutreten:

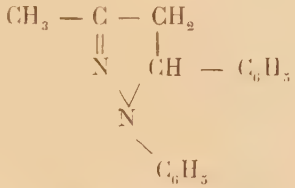
z. B. $CH_3 - CO - CH = CH - C_6H_5$ giebt mit $NH_2 - N{<}^{H}_{C_6H_5}$ zuerst:



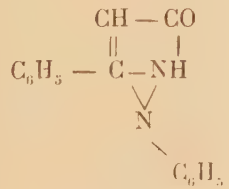
dann weiter:



; daneben bildet sich ein Dihydroderivat:



So werden sauerstofffreie Pyrazolbasen erhalten. In der genannten Abhandlung führte Knorr nun aus, dass, falls man an Stelle der ungesättigten Ketone oder Aldehyde die entsprechenden ungesättigten Säuren anwendet, man sauerstoffhaltige Pyrazolbasen erhalten kann; so aus Phenylhydrazin und Zimmtsäure folgenden Körper:



Aus der einem β Diketon entsprechenden β Ketonsäure, der Acetessigsäure resp. ihrem Ester, stellte Knorr eine Reihe sauerstoffhaltiger Pyrazolderivate dar.

z. B. aus: $CH_3 - CO - CH_2 - COO\,C_2H_5 + H_2N - N{<}^{H}_{C_6H_5}$

$$= \begin{array}{l} CH_2 - C - CH_3 \\ \;\;| \qquad\;\; \| \\ \;\;OC \quad\;\; N \\ \qquad\;\; \diagdown\!\diagup \\ \qquad\;\; N \\ \qquad\;\; \diagdown \\ \qquad\;\; C_6H_5 \end{array} + H_2O + C_2H_5OH.$$

Die Stammsubstanz dieser Verbindung:

$$\begin{array}{l} HC - CH_2 \\ \;\;\| \qquad\;\; | \\ \;\;N \quad\;\; CO \\ \qquad \diagdown\!\diagup \\ \qquad\;\; N - C_6H_5 \end{array}$$

leitete er vom Dihydropyrazol, welches er Pyrazolin nannte, ab, analog wie man vom Pyridin des Pyridon ableitet; aus diesem Grunde gab er dem Körper

$$\begin{array}{l} CH - CH_2 \\ \;\;\| \qquad\;\; | \\ \;\;N \quad\;\; CO \\ \qquad \diagdown\!\diagup \\ \qquad\;\; N \\ \qquad\;\; \diagdown \\ \qquad\;\; H \end{array}$$

den Namen Pyrazolon.

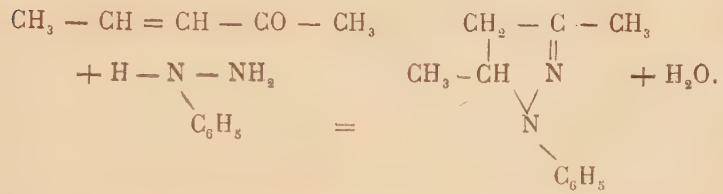
So wurde durch Knorr zu der zuerst erforschten Reihe der Pyrazolkörper eine ganze Anzahl von Pyrazolonverbindungen zugefügt, welche er wohl charakterisierte.

Die Bildung der Pyrazolinkörper endlich wurde später von demselben Forscher studiert;[1] er fand, dass Aethylidenaceton mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf

---

[1] Berl. Ber. 20. 1093.

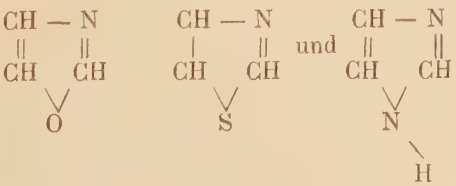
dem Wasserbade erwärmt, mit guter Ausbeute Phenyldimethylpyrazolin gäbe:



und dass dieselbe Base sich aus dem entsprechenden Pyrazolon durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung gewinnen lasse. Nach beiden Darstellungsweisen ist auch das von mir gewonnene oben erwähnte 1 : 3 : 5 Triphenylpyrazolin von Knorr[1] erhalten worden. Aus der von mir angewandten Methode geht demnach hervor, dass Pyrazolinkörper auch durch Einwirkung von β Chlorketonen auf Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur erhaltbar sind.

Die zweite in vorliegender Abhandlung besprochene Verbindung ist ein β Rhodanketon. Der Körper wurde hauptsächlich deshalb dargestellt, um zu untersuchen, ob er analog wie die α Rhodanketone im Stande sei, eine Ringschliessung entsprechend der Oxythiazolringbildung der α Rhodanketone einzugehen.

Vom Furfuran, Thiophen und Pyroll leiten sich bekanntlich durch Ersatz einer dem O, S oder NH nicht benachbarten Methingruppe Körper ab, welche man als Oxazole, Thiazole und Imidazole bezeichnet:

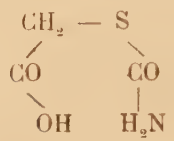


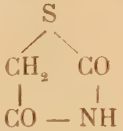
[1] Berl. Ber. 20. 1205.

Nun fanden Hantzsch und Arapides,[1] dass analog wie die Sulfocyanessigsäure

$$NCS—CH_2—COOH$$

die sogenannte Senfölessigsäure (Dioxythiazol) bildet:

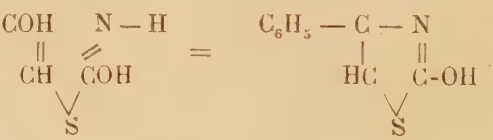




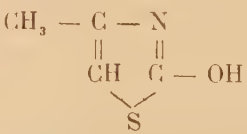
auch die α Rhodanketone der aromatischen Reihe fähig sind, Oxythiazole durch Einwirkung von kochender Salzsäure zu bilden, indem zuerst Carbaminthioketon entsteht, welches leicht weiter Oxythiazolringschliessung gibt:

z. B.:

$C_6H_5 — CO — CH_2 — SCN$ giebt $C_6H_5 CO — CH_2 — SCONH_2$

und weiter: 

Die α Rhodanketone der Fettreihe geben diese Ringschliessung noch leichter und zwar unter Ausschluss jedes Zwischenproduktes direkt. So gibt z. B. Rhodanaceton $CH_3 — CO — CH_2 — S=CN$ schon durch Wasseranziehung an der Luft Methyloxythiazol:



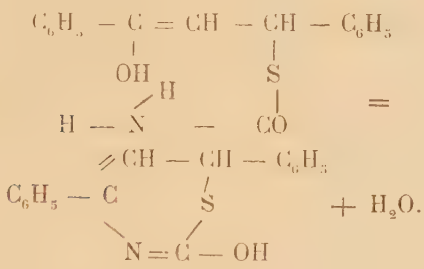
Aus dem von mir erhaltenem β Rhodanbenzylacetophenon jedoch konnte weder ein Carbaminthioketon noch eine

---

[1] Annalen: 249. 1-53.

einem Oxythiazol entsprechende Verbindung gewonnen werden; es scheint demnach ein Oxythiazol-Sechsring sich viel schwerer (oder gar nicht) zu schliessen, als es bei dem entsprechenden Fünfringe der Fall ist:

Aus $C_6H_5 - CO - CH_2 - \underset{\displaystyle SCN}{\underset{|}{CH}} - C_6H_5$ sollte entstehen:



Auch scheint die Rhodangruppe in der β Stellung sehr locker gebunden zu sein; ich erhielt nämlich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Rhodanverbindung nicht das erwartete Hydrazon, sondern es trat unter Abspaltung von Rhodanwasserstoff Bildung des 1 : 3 : 5 Triphenylpyrazolins ein. Es ist dies demnach eine vierte Methode zur Darstellung von Pyrazolinen.

Der dritte Körper der Arbeit war das durch Einwirkung von Cyankalium auf Chlorbenzylacetophenon gewonnene Nitril. Wenn nun auch das Endprodukt der Reaktion das normale Cyanid war, so ergaben sich immerhin bei einem näheren Studium der Umsetzung selbst sehr interessante Erscheinungen. Es trat nämlich bei der in alkoholischer Lösung vorgenommenen Einwirkung von Cyankalium auf das Chlorketon in erster Linie Abspaltung von Salzsäure und Bildung des ungesättigten Benzalacetophenons

$$C_6H_5\,CH = CH - CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \text{ ein.}$$

$$C_6H_5 - \overset{Cl}{\overset{/}{C}}H - CH_2 - CO - C_6H_5 + KCN =$$

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_5 + KCl + HCN$$

Dies ging in quantitativer Weise vor sich, was von mir nachgewiesen wurde, indem ich bei einer längeren Reihe von Versuchen die Reaction sofort nach dem Eingiessen der Cyankaliumlösung, also im ersten Stadium, unterbrach und dann sofort die Reactionsprodukte isolierte. Ich kam so zu der Ansicht, dass die ganze Umsetzung in 2 Phasen verläuft; die zweite derselben ist die Anlagerung der freien Blausäure an das ungesättigte Keton.

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_5 + HCN =$$

$$C_6H_5 - \underset{\underset{CN}{|}}{CH} - CH_2 - CO - C_6H_5$$

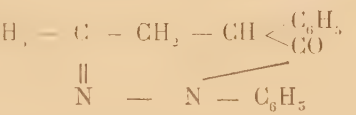
Andererseits versuchte ich auf die verschiedenste Weise Blausäure an das isolierte ungesättigte Keton anzulagern, aber niemals glückte der Versuch. Eine Erklärung hierfür ist sehr schwer zu finden; es ist nicht unmöglich, dass die Ursache hiervon stereochemischer Natur ist, dass eben im Augenblicke der Salzsäureabspaltung das ungesättigte Keton eine für die Blausäureaddition günstige Configuration besitzt, im festen Zustande aber nicht mehr.

Als Nitril war der Körper fähig sich zu der entsprechenden Säure, der α Phenyl-β benzoylpropionsäure :

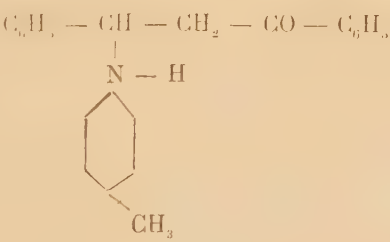
$$C_6H_5 - CO - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - COOH$$

verseifen zu lassen, dieselbe sowie etliche ihrer Derivate (Amid, Methyl- und Aethylester, sowie Salze) stellte ich

dar. Hierbei machte ich die merkwürdige Beobachtung, dass das Nitril und das Amid beide gegen Verseifung durch Alkalien und Säuren sehr beständig sind. Die durch Behandeln mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung aus dem Nitril gewonnene Säure stellt nach ihrem Ursprung eine γ Ketosäure dar. Ein typisches Beispiel für diese Klasse von Säuren ist die Lävulinsäure, welche mit Phenylhydrazin ein Hydrazon und weiter ein Hydrazonanhydrit giebt; in meinem Falle bewirkte der als Lösungsmittel angewandte Eisessig sofort die Ringschliessung zu folgender Verbindung:



Beim Studium der Einwirkung von Basen auf das Chlorketon stiess ich insofern auf Schwierigkeiten, als Anilin äusserst schlecht reagierte; erst mit Paratoluidin gelang es mir, ein wohl charakterisiertes p-Toluidbenzylacetophenon:



zu erhalten. Meine Absicht, hier eine Modification der C. Beyer'schen[1] Chinolinsynthese auszuführen, wurde vereitelt, da die p-Toluidinverbindung durch Schwefelsäure gespalten wird. Die Beyer'sche Chinolinbildung beruht bekanntlich darauf, dass den Aniliden von β-Diketonen durch

[1] Berl. Ber. 20. 1770.

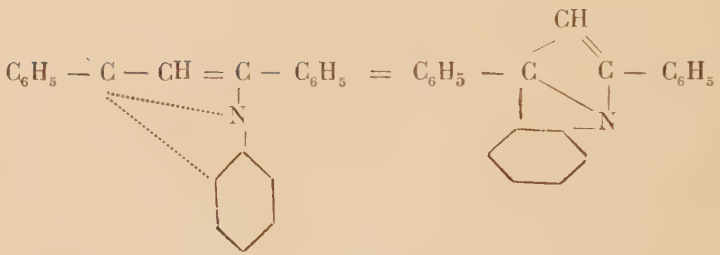
Einwirkung von Schwefelsäure in der Wärme Wasser entzogen wird und sie in Chinoline übergehen, z. B.:

$C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - C_6H_5$ giebt mit Anilin das Anilid;

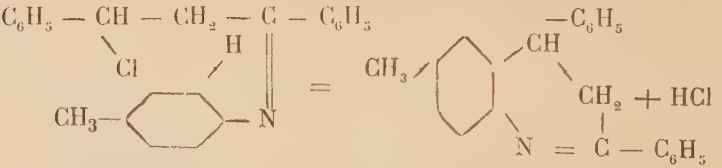
a) $C_6H_5 - CO - CH_2 - C(=N-C_6H_5) - C_6H_5$ oder

b) $C_6H_5 - CO - CH = C(-N(H)-C_6H_5) - C_6H_5$ und diese mit H_2SO_4:

a) $C_6H_5 - C = CH - C(=N-C_6H_5) - C_6H_5$ oder b)



In ganz gleicher Weise hätte gegebenen Falles die p-Toluidinverbindung folgendermassen reagieren müssen:



unter Bildung eines p-Methyl α, γ diphenyldihydrochinolines.

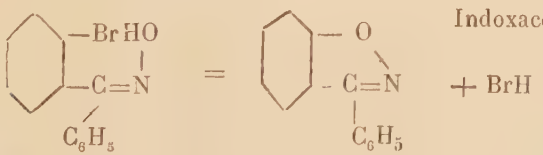
Mit Hydroxylamin erhielt ich aus dem β Chlorbenzylacetophenon einen sehr interessanten Körper, welcher sich

als Diphenyldihydroisoxazol erwies. Zuvor aber war es nötig, das noch nicht bekannte Oxim des Benzalacetophenons darzustellen, um das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf das Chlorketon eventuell mit demselben identificiren zu können. Die Reaction verlief indessen nicht in der vermutheten Weise, dass Hydroxylamin aus dem Chlorketon zuerst Salzsäure abspalten und dann das Oxim des ungesättigten Ketones bilden werde, sondern es entstand der oben genannte Körper nach folgender Umsetzungsgleichung:

$$\begin{aligned} & C_6H_5\,CHCl - CH_2 - CO - C_6H_5 + HO - NH_2 \\ & C_6H_5 - CH - CH_2 \\ = \quad & O \diagup \diagdown N = C - C_6H_5 \end{aligned} + HCl + H_2O$$

Hierfür war beweisend: 1) die auf diesen Körper gut stimmende Analyse, 2) dass die Verbindung mit dem isomeren Oxim des Benzalacetophenons nicht identisch war, 3) dass sie chlorfrei war, 4) sich im Gegensatz zum Oxim nicht bromadditionsfähig erwies und 5) auch nicht, wie dies beim Oxim der Fall, durch Säuren spaltbar, sondern sich säurebeständig zeigte.

Eine Umsetzung im Sinne der obigen Gleichung steht auch durchaus nicht vereinzelt da. Bei der von V. Meyer und Chatcart[1] gefundenen Indoxacenringschliessung aus dem Oxim des o-Brombenzophenons reagiert in gleicher Weise das Halogen mit dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Stickstoffs:



[1] Berl. Ber. 25. 1498. 3293.

Andrerseits haben Claisen und Lowmann[1] gefunden, dass die Oxime der β Diketone, ebenso Claisen und Stock,[2] dass die der Ketonaldehyde durch Entziehung von 1 mol. Wasser in Isoxazole übergehen:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - R' \\ | \\ R'' - C = N - OH \end{array} = \begin{array}{l} CH = C\ R' \\ | \qquad >O + H_2O \\ R'' - C \quad - N \end{array}$$

Da sich nun die β Halogenketone, wie schon bei der Pyrazolinbildung gezeigt wurde, den β Diketonen ähnlich verhalten, so wird auch das β Chlorbenzylacetophenon bei der Einwirkung von Hydroxylamin in einen Isoxasolabkömmling übergegangen sein und sich nach der oben angegebenen Gleichung das Dihydrodiphenylisoxazol:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 \\ O < \quad | \\ N = C - C_6H_5 \end{array}$$

gebildet haben.

Während ich mit dem Studium der Einwirkung von Cyankalium auf das Chlorketon beschäftigt war, stiess ich öfters auf einen sehr schwer löslichen, hochschmelzenden Körper. Es zeigte sich bald, dass derselbe das Einwirkungsprodukt von Cyankalium auf Benzalacetophenon war und ich arbeitete deshalb die Methode zur bequemen Darstellung desselben aus; zugleich wurde die Verbindung genau analysirt und es ergab sich, dass ihr die Molecularformel $C_{31}H_{24}ON$ zukomme. Der Körper besteht danach also aus einem Complexe von 2 mal Benzalacetophenon + 1 CN weniger 1 O.

---

[1] Berl. Berichte: 21. 1149.

[2] Ibid. 25. 130.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsprodukt zum Studium der vorliegenden Untersuchungen bildete, wie schon oben erwähnt, das β Chlor-ω-benzylacetophenon.

$$C_6H_5\,CHCl - CH_2 - CO - C_6H_5.$$

Ich erachte es daher für zweckmässig, hier einiges über die Art und Weise seiner Darstellung anzugeben.

Dasselbe wurde zuerst von L. Claisen und A. Claparède [1] erhalten durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch molecularer Mengen Benzaldehyd und Acetophenon bei niedriger Temperatur. Bei der Darstellung befolgte ich die von ihnen angegebene Methode: Es wurden in einem Rundkolben 100 gr Acetophenon und 106 gr Benzaldehyd unter guter Kühlung durch ein Kältegemisch mit Salzsäuregas gesättigt. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit; es muss daher das Zuleitungsrohr von einiger Weite sein, damit auch noch der im Erstarren begriffene Brei Salzsäuregas aufnehmen kann. Ist nun nach wenigen Stunden die Sättigung erreicht, so liess ich mindestens einen

[1] Berl. Ber. 14. 2460.

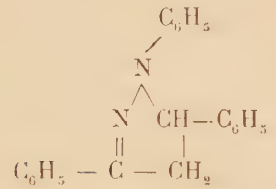
Tag lang den Rundkolben wohl verschlossen stehen, da dies die Ausbeute um ein Beträchtiges vermehrt. Abweichend von Claisen und Claparède krystallisierte ich das so erhaltene Rohprodukt nicht sofort aus Alkohol um, sondern wusch es zuerst mit eiskaltem Wasser gut aus. Ich machte nämlich die Erfahrung, dass je stärker ein Rohprodukt nach Salzsäure roch, um so schlechter liess es sich umkrystallisieren. Das Waschen mit kaltem Wasser hilft diesem Uebelstande ab; das nachher auf Thontellern gut getrocknete Produkt lässt sich mit guter Ausbeute umkrystallisieren. Auch hierbei musste ich sehr vorsichtig verfahren, da ich beobachtete, dass selbst bei kurzem Kochen mit Alkohol sich das Chlorbenzylacetophenon unter Salzsäureabspaltung und Bildung von ungesättigtem Benzalacetophenon zersetzt. Es wurden daher immer kleinere Portionen Rohprodukt in siedenden Alkohol bis zur Sättigung eingetragen, schnell bis zu klarer Lösung aufgekocht und dann auskrystallisieren gelassen. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Körpers lag dann bei 120 °. — Ein derartiges Ausgangsmaterial wurde zu allen nachfolgenden Versuchen verwendet.

Wie ich schon oben erwähnte, geben Claisen und Clarapède von dem eben beschriebenen Chlorketon nur an, dass es ein Salzsäureadditionsprodukt des Benzalacetophenons

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_5$$

sei; die Frage, ob sich Chlor in α oder in β Stelle zur Ketogruppe addiere, wurde von ihnen offen gelassen. Um nun die Stellung des Chlors im Chlorbenzylacetophenon mit Sicherheit festzustellen, wurde in erster Linie die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chlorketon untersucht.

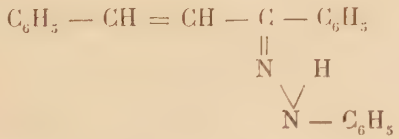
1 : 3 : 5 : **Triphenylpyrazolin.**



Zur Darstellung desselben wurde wie folgt verfahren: 5 gr Chlorbenzylacetophenon wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit etwas mehr als 2 mol. Phenylhydrazin angerieben und mehrere Stunden stehen gelassen. Das erhaltene Rohprodukt wurde, um alles überschüssige Phenylhydrazin zu entfernen, mit fünfprocentiger Salzsäure gut ausgewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Der erhaltene Körper bildet feine weissgelbe Nädelchen, welche bei 136° schmelzen. Durch seinen Schmelzpunkt und dadurch, dass er die Knorr'sche Pyrazolinreaktion gab, wurde er mit dem von Knorr aus Benzalacetophenon und Phenylhydrazin erhaltenem Triphenylpyrazolin 1 : 3 : 5[1] identificiert. Hier wurde die Reaktion herbeigeführt durch einstündiges Kochen des Ketons in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade.

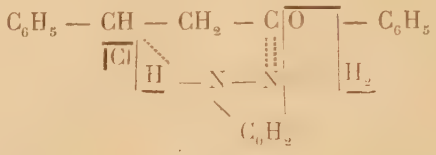
Das in erster Linie sich bildende Hydrazon:



lagert sich hierbei in das Isomere, das Pyrazolin um. Dass bei dem von mir angestellten Versuche die Reaktion schon

[1] Berichte XXI, p. 1205.

in der Kälte glatt vor sich geht,, spricht sehr dafür, dass das reagierende Chlorbenzylacetophenon ein β Chlorketon ist und die Umsetzung folgendermassen vor sich geht:



Ein zweiter Versuch wurde auf dem Wasserbade, also bei mittlerer Temperatur, vorgenommen: Es wurden 5 gr Chlorbenzylacetophenon und etwas mehr als 2 mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und das Reaktionsprodukt mit fünfprocentiger Salzsäure gewaschen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 136°; ferner konnte ich die Knorr'sche Pyrazolinreaktion mit ihm nachweisen und beobachtete ich auch die von Knorr angegebene blaue Fluorescens der alkoholischen Lösung.

Weiter wurde nun zunächst die Umsetzung des Chlorbenzylacetophenons mit Rhodankalium und Cyankalium untersucht und dabei folgende Körper erhalten:

β Rhodanbenzylacetophenon

Darstellung: 7,4 gr Chlorbenzylacetophenon wurden in absolutem Alkohol gelöst und dann 4,4 gr Rhodankalium (= $1^1/_2$ mol.) zugegeben und auf dem Wasserbade $2^1/_2$ Stunden erwärmt. Zunächst wurde nun die heisse Lösung durch Filtrieren vom ausgeschiedenen Chlorkalium befreit. Das Filtrat schied alsdann beim Erkalten die Rhodanver-

bindung in glänzend weissen flimmernden Blättchen aus. Um das Produkt von etwa anhaftendem Rhodankalium zu befreien, wurde dasselbe mit kaltem Wasser gewaschen und gut getrocknet. Darauf wurde es aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Trotz mehrmaliger Wiederholung dieser Operation gelang es nur schwer, ein Produkt von genauem Schmelzpunkt zu erhalten. Selbst ein zweimal umkrystallisierter Körper schmolz zwischen 82° und 93° ; ein anderer zwischen 90° und 103°. Nur mit grosser Mühe gelang es mir, einerseits durch Umkrystallisieren aus Alkohol, andrerseits durch Umkrystallisieren aus Ligroïn einen einheitlich bei raschem Erhitzen bei 88—89° schmelzenden Körper zu erhalten.

Die Stickstoffbestimmung ergab: 0,1550 gr Substanz gab bei 17° C. und 728,5 mm 6,8 ccm feuchten Stickstoff:

Berechnet für $C_{16}H_{13}SON$:	Gefunden :
5,2 % N	4,85 %

Die Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat :

0,2764 gr. Substanz gaben 0,2330 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{13}SON$;	Gefunden :
11,92 %	11,60 %

Eigenschaften des β Rhodanbenzylacetophenons: In Alkohol und ebenso in Ligroïn löst es sich in der Wärme leicht. Die Ligroïnlösung ist ausgezeichnet durch eine sehr schöne blaue Fluorescens. In konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst; beachtenswerth war hierbei, dass keinerlei Gasentwicklung beobachtet wurde, demnach keine Zersetzung stattfindet. Auch der Schmelzprozess verursacht keine Umwandlung; das auf dem Wasserbade geschmolzene Produkt aus Alkohol umkrystallisiert gab von Neuem den Schmelzpunkt 89—92°.

Alle α-Rhodanverbindungen zeigen grosse Neigung zum Uebergang in Thiazolkörper; so lag der Gedanke nahe zu untersuchen, ob auch eine β-Rhodanverbindung im Stande ist, einen analogen Sechs-Ring zu schliessen.

Versuche zur Thiazolringschliessung.

Erster Versuch:

0,5 gr Rhodanbenzylacetophenon wurden auf dem Wasserbade 2 Stunden lang mit Wasser gekocht. Die Substanz schmolz, wurde grünlich und erstarrte beim Erkalten wieder. Durch Umkrystallisieren und Bestimmen des Schmelzpunktes wurde dieselbe als ungesättigtes Benzalacetophenon erwiesen.

Zweiter Versuch:

0,5 gr Rhodanbenzylacetophenon wurden während 2 Stunden am Rückflusskühler mit 2prozentiger Aetzalkalilösung gekocht. Die Substanz schmolz und es machte sich starker Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten neben einer Spur eines flockigen Niederschlages gelbe Kügelchen am Boden ab. Durch Abdekantieren der Flüssigkeit wurden sie abgetrennt. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie den Schmelzpunkt 55° und erwiesen sich so als Benzalacetophenon; beim Umkrystallisieren aus Ligroïn zeigten sie auch die für dies Keton sehr charakteristische strahlenförmige Gruppierung der Krystalle.

Dritter Versuch:

0,5 gr β-Rhodanbenzylacetophenon wurden 2 Stunden am Rückflusskühler mit 20prozentiger Schwefelsäure gekocht. Die Substanz schmolz und zeigte in hohem Grade

Geruch nach Schwefelwasserstoff. Beim Erkalten schied sich ein Oel aus, das allmälig erstarrte und dann umkrystallisiert den Schmelzpunkt 52 ° zeigte, also auch als Keton zu betrachten ist.

Die angestellten Versuche ergeben als Resultat demnach Folgendes:

1) Die Rhodangruppe kann nicht, wie auch schon nach Bildung der Pyrazolinverbindung anzunehmen war, in α-Stelle zur Ketogruppe stehen, sondern muss die β-Stelle einnehmen, denn sonst müsste eine Thiazolringschliessung statthaben.

2) Eine β-Ketorhodanverbindung gibt keine dem Thiazol-Fünfring analoge Sechsringschliessung, welche theoretisch wohl denkbar ist.

Da die Rhodanverbindung noch eine freie Ketogruppe enthält, so muss diese als solche noch reaktionsfähig sein. Daher versuchte ich es, ein Hydrazon derselben darzustellen.

Versuch zur Bildung eines Hydrazons des β-Rhodanbenzylacetophenons:

1,3 gr Rhodanbenzylacetophenon und 0,6 gr Phenylhydrazin (etwas mehr als 1 Molecul) wurden in absolutem Alkohol gelöst kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die schön blau fluorescierende Lösung schied beim Erkalten hellgelbe, krystallinische Nädelchen ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 136—137 ° zeigten.

Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,124 gr Substanz gab bei 18 ° C. und 748 mm 10,45 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden 9,52 % N.

II. 0,201 gr Substanz gab bei 17,5° C. und 745 mm 16,5 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden 9,40 % N.

Berechnet wurden für das Hydrazon: 11,80 % N für $C_{22}N_{19}$ NS.

Die übereinstimmenden Analysen und das Abweichen vom theoretisch notwendigen Stickstoffgehalt, ferner der mit dem Triphenylpyrazolin übereinstimmende Schmelzpunkt bewogen mich, die erhaltene Verbindung nicht mehr als Hydrazon des Rhodanbenzylacetophenons anzusehen, sondern sie auf ihre Identität mit dem Pyrazolin zu untersuchen. In der That ist der gefundene Körper nichts anderes als das oben beschriebene 1 : 3 : 5 Triphenylpyrazolin.

Bewiesen wurde dies:

1) durch den übereinstimmenden Schmelzpunkt,

2) durch die gut auf Pyrazolin stimmende Stickstoffbestimmung.

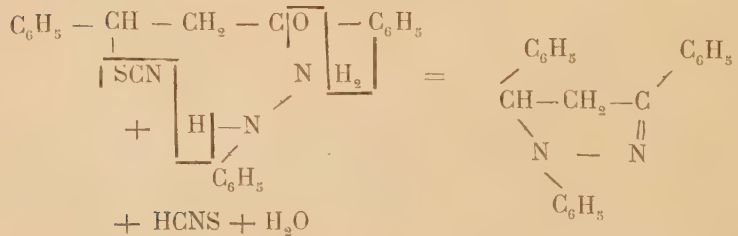
Berechnet wurde für 1 : 3 : 5 Triphenylpyrazolin $C_{21}H_{18}N_2$:

9,42 % N. Gefunden wurden: I. 9,52 % N, II. 9,40 % N.

3) der erhaltene Körper erwies sich als schwefelfrei.

4) Er gab die Knorr'sche Pyrazolinreaktion.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Rhodanbenzylacetophenon hat demnach nach folgender Gleichung statt:



Nach dem Studium der Einwirkung von KCNS lag es nahe, auch das Verhalten von KCN gegen das Chlorbenzylacetophenon zu untersuchen. Auch hierbei ergaben sich sehr interessante Resultate.

Einwirkung von Cyankalium auf das Chlorbenzylacetophenon.

In erster Linie wurde festgestellt, dass die Bildung eines Nitriles unter Abspaltung von Chlorkalium mit befriedigender Ausbeute vor sich gehe. Beim näheren Studium zeigten sich mir sehr interessante unvermutete Vorgänge.

β Cyanbenzylacetophenon.

24 gr Chlorbenzylacetophenon wurden in 400 gr Alkohol gelöst und sodann 8 gr Cyankalium, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzugegeben.

Die Lösung wurde nun kurze Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Hierbei tritt heftige Reaktion ein und es macht sich deutlich Geruch von HCN, Cyanwasserstoff bemerkbar.

Nach halbstündigem Kochen wurde durch ein Filter vom Chlorkalium abfiltriert; beim Erkalten schieden sich sodann aus dem Filtrat schöne weisse, glänzende Krystalle aus (19 gr), welche beim Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 127° ergaben. Der Körper krystallisiert am besten aus Alkohol; löslich ist er weiter noch in Aether, Chloroform und Ligroïn.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,197 gr Substanz gab bei 14,2° C. und 742 mm 10,4 ccm feuchten Stickstoff:

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO$:	Gefunden:
5,97 % N	6,05 %

Es liegt nun sehr nahe, anzunehmen, das eben beschriebene Nitril bilde sich durch doppelten Umsatz zwischen dem Chlorketon und Cyankalium unter Abscheidung von Chlorkalium.

Indessen ist dies, wie ein eingehenderes Studium der Reaktion ergab, keineswegs der Fall, sondern ich gelangte hierbei zu folgendem Resultate:

Sehr auffallend war, dass sich jedes Mal beim Zugeben des in Wasser gelösten Cyankaliums zur warmen alkoholischen Lösung des Chlorketons ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar machte, während sich gleichzeitig KCl abschied.

Deshalb stellte ich folgenden Versuch an: Ich löste Chlorbenzylacetophenon in Alkohol, gab hierzu etwas mehr als 1 mol. Cyankalium, in wenig Wasser gelöst, hinzu und überliess dies Reaktionsgemisch eine Stunde sich selbst; dann verdunstete ich den Alkohol freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Krystallisation und erhielt auf diese Weise kein Nitril, sondern nur Benzalacetophenon

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_5$$

Um diesen interessanten Vorgang weiter aufzuklären, stellte ich noch folgende drei quantitative Untersuchungen an:

Bei allen drei arbeitete ich gleichmässig und zwar folgendermassen: Das Chlorketon wurde in einer genügenden Menge kochendem Alkohol gelöst; in die noch heisse Lösung wurde ein kleiner Ueberschuss über die theoretisch notwendige Menge Cyankalium eingegeben. Nach wenigen Augenblicken schon schied sich Chlorkalium ab. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat freiwillig verdunstet. Das ganze Uhrglas bedeckte sich mit langen, gelben, flachen Nadeln und auf dem Grunde des Glases waren kleine Mengen weisser Blättchen zu sehen. Die

gelben Krystalle sind reines Benzalacetophenon, die Blättchen Cyankalium und Nitril. Die Trennung geschieht folgendermassen : Die gelben Krystalle werden mechanisch abgetrennt und in warmem Ligroïn gelöst. Das Benzalacetophenon löst sich leicht, etwa vorhandenes Nitril äusserst schwer. Die Lösung wurde filtriert und verdunstet. Der Gesammt-Nitrilrückstand wurde zunächst zur Entfernung von Cyankalium mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und gewogen; der gewogene Körper war reines Nitril.

Versuch I : 2,4 gr Chlorketon gab 1,7 gr Keton, d. h. 85 % der Theorie.

II : 2 gr Chlorketon und 0,6 gr Cyankalium gaben 1,5 gr Keton = 93 % und Nitrilrückstand : 0,15 gr = 9 %.

III : 3 gr Chlorketon und 0,9 gr Cyankalium gaben 2,3 gr Keton = 92 % und Nitrilrückstand : 0,2 gr = 7 %.

Um aber zu beweisen, dass die Anlagerung von Cyanwasserstoff ebenfalls quantitativ vor sich geht, wurden auch diesbezügliche weitere Versuche angestellt, von denen einer ergab :

3 gr Chlorketon wurden in 50 ccm kochendem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von KCN in Wasser versetzt. Es wurde dann eine halbe Stunde bis zu schwacher Gelbfärbung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Der zugekorkte Kolben wurde vier Stunden lang in Eiswasser stehen gelassen, wobei das Nitril sich in grossen glänzenden Blättchen abschied. Dieselben wurden scharf abgesogen, durch Waschen mit Wasser vom Chlorkalium befreit, getrocknet und gewogen. Es blieben 2,5 gr Nitril vom Schmelzpunkt 127 ° = 92 % der Theorie. Ausserdem konnten noch aus dem alkoholischen Filtrat nach längerem Stehen 0,15—0,2 gr Nitril gewonnen werden.

Diese bei der Nitrilbildung statthabende Zwischenreaktion lässt sich nur dadurch erklären, dass man annimmt,

durch Einwirkung von Cyankalium auf das Chlorbenzylacetophenon wird in erster Linie HCl abgespalten, dann aber lagert sich an das gebildete ungesättigte Benzalacetophenon wieder Cyanwasserstoff an.

Zur weiteren Aufklärung der Reaktion wurden daher folgende Versuche angestellt, um an das ungesättigte Keton Blausäure anzulagern.

Erster Versuch.

6,3 gr Benzalacetophenon (erhalten aus dem Rohprodukt von Chlorbenzylacetophenon durch Erwärmen auf dem Wasserbade; hierbei spaltet sich Salzsäure ab und das rohe Benzalacetophenon lässt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroïn leicht reinigen) vom Schmelzpunkt 36° wurden in Aether gelöst und 2,00 gr Cyankalium (etwas mehr als 1 mol) unter guter Eiskühlung dazugegeben; dann wurden 0,4 gr HCl von 34 Procent einfliessen gelassen. Dies liess ich 2 Tage zugekorkt stehen, filtrierte dann vom Niederschlage ab und verdunstete die ätherische Lösung. Es wurde aber so kein Nitril gewonnen, sondern nur 6,3 gr Keton quantitativ regeneriert.

Somit hatte sich hierbei Blausäure weder unter Nitrilbildung:

$$C_6H_5 - \underset{CN}{CH} - \underset{H}{CH} - CO - C_6H_5$$

noch, was nach dieser Methode eher zu erwarten war, unter Cyanhydrinbildung:

$$C_6H_5 - CH = CH - \overset{CN}{\underset{H}{CO}} - C_6H_5$$

angelagert, sondern sie blieb einwirkungslos.

Zweiter Versuch.

10 gr Benzalacetophenon wurden in Alkohol gelöst und in die Lösung freies Blausäuregas eingeleitet. Letzteres wurde aus 100 gr gelbem Blutlaugensalz entwickelt mittels 78 gr Schwefelsäure von 98 % und 180 gr Wasser durch Erhitzen des Gemisches in einem Kolben auf grosser Flamme. Damit nicht zu viel Wasser mitgerissen würde, wurde das Gas durch einen aufrechten Rückflusskühler geleitet. Auf diese Weise wurde die Lösung während 2 Stunden mit Blausäuregas gesättigt. Darauf wurde sie am Rückflusskühler 1 1/2 Stunden lang gekocht, um jeden Ueberschuss an Blausäure zu entfernen. Dann liess ich das Reaktionsprodukt über Nacht stehen. Während dieser Zeit hatte sich ein Oel abgeschieden, welches beim Schütteln erstarrte. Dasselbe wurde aus Alkohol 2 Mal umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 57°. Auf diese Art wurden 9,5 gr Keton regeneriert.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass Benzalacetophenon selbst in einer stark mit Blausäure gesättigten Lösung keine Additionsfähigkeit für Blausäure zeigt, was in merkwürdigem Widerspruch mit der bei der Nitrilbildung beobachteten Erscheinung steht. Die Entstehung des Nitriles war jetzt nur noch so zu erklären, dass sich (unter vorläufig noch unerklärlichen Bedingungen) die Blausäure an das ungesättigte Keton addiere. Aus diesem Grunde wurde auch noch ein

Dritter Versuch

angestellt: Es wurde Cyankalium auf in Alkohol gelöstes Benzalacetophenon unter den verschiedensten Bedingungen wirken gelassen. Aber auch so erhielt ich weder das gesuchte Nitril noch das ihm isomere Cyanhydrin das Benzal-

acetophenons, sondern einen Körper vom Schmelzpunkt 249°, welchen ich jedoch erst am Schlusse der Abhandlung besprechen will, da er nach Constitution und Verhalten als über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehend zu betrachten ist.

Je mehr Schwierigkeit die Erklärung der Bildung des Nitriles bot, um so wichtiger war es seine Constitution mit Sicherheit festzustellen.

Ich untersuchte demnach zuerst das Verhalten des Nitriles gegen Brom. Weder in Chloroform noch in Schwefelkohlenstofflösung erwies es sich fähig, Brom zu addieren; dies hätte der Fall sein müssen, wenn die Anlagerung von Blausäure unter Bildung des Cyanhydrins:

$$C_6H_5 - CH = CH - \underset{NC \quad OH}{C} - C_6H_5$$

stattgefunden hätte. Mithin stellt es also das β-Cyanbenzylacetophenon

$$C_6H_5 - \underset{\underset{CN}{|}}{CH} - CH_2 - CO - C_6H_5$$

dar; als solches ist es auch aufzufassen als das Nitril einer α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure, musste sich also verseifen lassen zu dieser Säure.

Ich unternahm daher zunächst die Darstellung der

Verseifungsprodukte des β-Cyanbenzylacetophenons.

Hierbei wurde zuerst erhalten das:

Amid der α Phenyl β benzoylpropionsäure.

Darstellung: Das Nitril wurde in kalter Schwefelsäure (conc) gelöst, wobei eine prächtig rothe Farbe auftritt.

Diese Lösung liess ich $^3/_4$ Stunden lang stehen und goss sie dann auf Eis. Hierbei fiel ein schneeweisser flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und dann in absolutem Alkohol gelöst. Die etwas trübe Lösung wurde filtriert, mit Tierkohle aufgekocht und nochmals filtriert. Die nun klare Lösung wurde in der Wärme mit Wasser bis zu schwacher Trübung versetzt; beim Erkalten krystallisierte dann ein Körper vom Schmelzpunkt 149° in feinen weissen Nädelchen aus; aus 8 gr Nitril wurden so 7,5 gr Säureamid erhalten.

Eigenschaften: Als Amid wurde es durch seine Unlöslichkeit in Alkalien erkannt. In Alkohol ist es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich; in Wasser ist es kaum löslich.

Analyse: Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat: 0,183 gr Substanz gab bei 14° C. und 748 mm 8,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
5,54 %	5,26 % N

Weiter wurde nun versucht, das Säureamid zur Säure zu verseifen. Hierbei zeigte sich dasselbe sehr beständig gegen Alkalien sowohl als auch Säuren.

Es wurden die verschiedensten Versuche hierzu angesetzt, welche aber meist wenig Erfolg hatten.

Einstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) und mit gleich concentrierter Salzsäure blieben resultatlos; das erhaltene Produkt war in Soda und in Aetzalkali unlöslich.

Auch längeres Kochen mit alkoholischer Säure oder alkoholischem Kali gab nicht das gewünschte Produkt; ebensowenig die Einwirkung von Natriumnitrit auf das in Eisessig gelöste Säureamid. Ohne Erfolg blieb auch der Versuch, durch Erwärmen des Nitriles in concentrierter

Schwefelsäure und nachheriges Giessen auf Eis die Säure zu erhalten.

Gut dagegen ging die Verseifung sowohl des Nitriles als auch des Säureamides vor sich, indem ich dieselben in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas in den Säureester überführte und diesen sodann mit alkoholischem Alkali zur Säure verseifte. Auf diese Weise gelangte ich zur:

α Phenyl β benzoylpropionsäure.

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH{<}^{C_6H_5}_{COOH}.$$

Darstellung: 5 gr reines Nitril wurden in absolutem Alkohol gelöst und während $2^1/_2$ Stunden Salzsäuregas auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zur vollkommenen Sättigung eingeleitet. Die kalte Lösung wurde mit Wasser verdünnt auf dem Wasserbade erwärmt, um die Salzsäure und den Alkohol zu entfernen. Es schied sich so der Ester als dunkelbraunes Oel ab; dasselbe wurde mit Aether extrahiert. Der ätherische Extract wurde, um alle Salzsäure zu entfernen, mit Sodalösung ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether sodann abdestilliert und so 4,7 gr Ester isoliert. Derselbe wurde in Alkohol gelöst mit etwas mehr als der theoretischen Menge Alkali verseift, indem ich eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kochte. Dann dampfte ich den Alkohol ab und filtrierte, um die entstandenen Unreinigkeiten zu entfernen; die klare Lösung wurde dann unter guter Kühlung mit rauchender Salzsäure versetzt, wobei die freie Säure sich in festem Zustande ausschied.

Aus Alkohol unter Zusatz von ganz wenig Tierkohle umkrystallisiert wurde sie darauf in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 153° erhalten.

Die erhaltene Säure muss als α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\COOH\end{matrix}$$

bezeichnet werden aus folgenden Gründen:

1) gemäss der bewiesenen Konstitution des Nitriles,

2) nach ihrem Verhalten gegen Brom und Kaliumpermanganat, was ich weiter unten erwähnen will.

Uebereinstimmend hiermit ergab eine Verbrennung folgendes Resultat:

0,2645 gr Substanz gab 0,1325 gr Wasser und 0,731 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 75,59 %	75,37 %
H 5,53 %	5,58 %

Eigenschaften: Die Säure ist ausser in Alkohol auch leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; in kaltem Wasser ist sie unlöslich, in warmem sehr wenig löslich.

Salze: 1) Das Silbersalz $C_{16}H_3OAg$ wurde wie folgt dargestellt:

0,5 gr Säure wurden in ammoniakalischem Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar war. Darauf wurde die Lösung bis zum Klarwerden mehrmals durch ein gehärtetes Filter filtriert und dann 0,4 gr Silbernitrat, in Wasser gelöst, dazu fliessen gelassen. Es schied sich dann das Silbersalz der Säure als ein käsig weisser Niederschlag ab; derselbe wurde eine Stunde bis zum Klarwerden der überstehenden Flüssigkeit stehen gelassen, dann abfiltriert und nochmals mit Wasser gewaschen und dann durch Evakuieren im Exsiccator getrocknet.

Mit dem so erhaltenen Produkte wurde eine Silberbestimmung vorgenommen, dieselbe ergab :

0,1415 gr Silbersalz gab 0,0425 gr Ag.

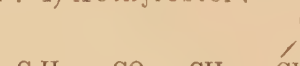
Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3Ag$:	Gefunden :
Ag 29,90 %	30,04 %

2) Die charakteristischen Eigenschaften der übrigen Salze zeige folgende Tabelle :

Fällungen der Säure mit anorganischen Salzen :

Fällendes Salz.	Fällung.	Löslichkeit der Fällung in H_2O.
$AuCl_3$	weissgelb-flockig.	schwer löslich.
$PtCl_4$	gelb, feinkörnig, kryst.	unlöslich.
$PbCl_2$	weiss käsig.	in der Wärme theilweise
$Hg(NO_3)_2$	schwarz, flockig.	schwer löslich.
$CuSO_4$	grünlich-weiss.	in der Wärme teilweise
$Zn\ SO_4$	weiss-käsig.	» » » »
$Fe\ Cl_3$	orange.	in der Wärme löslich, in der Kälte wieder fällbar.
$Mn\ SO_4$	flockig-weiss.	» » » »
$Ca\ Cl_2$	keine Füllungen.	
$Ba\ Cl_2$		
$Mg\ Cl_2$		

Ester : 1) Aethylester :



Derselbe wurde, wie schon oben erwähnt, bei der Darstellung der Säure als Zwischenprodukt erhalten. Zuweilen scheidet er sich hier erst als Oel ab, welches dann beim Behandeln mit Eis zu festen Krystallen erstarrt. Aus Methylalkohol zwei Mal umkrystallisiert, zeigt er den Schmelz-

punkt 37—38°. Er bildet feine, lange, weisse Nadeln. Seine methylalkoholische Lösung zeigt sehr schöne, grüne Fluorescens.

2) Methylester:

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - \overset{C_6H_5}{\overset{/}{CH}} - COOCH_3.$$

Er wurde dargestellt, indem ich 1 gr reiner Säure in Methylalkohol löste und bis zur Sättigung Salzsäuregas einleitete. Darauf wurde der Ueberschuss an Salzsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade verjagt und das Produkt in eiskaltes Wasser gegossen. Hierbei schied sich der Ester krystallinisch aus; er wurde abgesaugt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er fällt in prachtvoll schimmernden Blättchen aus, welche sich sehr hübsch in einzelne centrale Büschel gruppieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104°.

Wie schon oben erwähnt, wurde mit Kaliumpermanganat die Konstitution der Säure auf eine doppelte Bindung hin geprüft: Ein Tropfen concentrierter Permanganatlösung in die in Soda gelöste Säure gegeben verursacht keine Entfärbung; erst nach einer Viertelstunde tritt eine Braunfärbung auf. Somit kann eine doppelte Bindung nicht vorhanden sein.

Immerhin untersuchte ich noch weiter, ob die Säure dementsprechend auch nicht fähig sei Brom zu addieren. Weder in Schwefelkohlenstoff, noch in Chloroformlösung zeigte sie sich dazu im Stande. Die braune Farbe blieb schon beim Zusatz der ersten Tropfen Brom bestehen. — Da indessen auch häufig der Fall eintritt, dass Ester Brom addieren, während die freien Säuren dies nicht thun, so wurde ganz derselbe Versuch mit dem Methylester angestellt; das Resultat war jedoch das gleiche.

Das Fehlen einer doppelten Bindung ist demnach in der Säure zur Genüge bewiesen; sie kann also nach ihrer Entstehung nur als α-Phenoyl-β-benzylpropionsäure aufgefasst werden =

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{/}{CH}} - COOH$$

Als solche slellt sie eine γ-Ketosäure dar: sie musste demnach mit Phenylhydrazin reagieren.

Es gelang mir auch ein

Hydrazonanhydrit der α Phenyl-β-Benzoylpropionsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\displaystyle N}{\underset{\|}{C}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{C}} - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad - N - C_6H_5 \end{array}$$ darzustellen.

Darstellung: 1,3 gr Säure wurde in Eisessig durch gelindes Erwärmen gelöst, 0,6 gr Phenylhydrazin zugegeben und dies Reaktionsprodukt zugekorkt 14 Stunden lang stehen gelassen. Dann wurde dasselbe auf Eis gegossen; unter stetem Umrühren scheidet sich hierbei ein flockiger weisser Niederschlag ab. Derselbe wurde abfiltriert, mit Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen. Beim Trocknen nahm er hellgelbe Farbe an; aus Aether krystallisiert scheidet er sich in feinen, sich zu Sternen gruppierenden Nadeln vom Schmelzpunkt 122° ab.

Eigenschaften: In Methylalkohol ist er schwer, in Aethylalkohol, Benzol, Essigester und Aether leicht löslich. In Alkalien, kaustischen sowohl wie kohlensauren, ist er nicht zur Lösung zu bringen; er kann demnach kein Hydrazon sein, sondern er muss ein Hydrazonanhydrit von der oben angegebenen Formel vorstellen.

Analyse: Uebereinstimmend hiermit ergab auch eine Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

0,1715 gr Substanz gab bei 13° C. und 727,5 mm 12,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
8,58 % N	8,54 % N.

Zum Schlusse der Besprechung der Verseifungsprodukte des Nitriles sei noch erwähnt, dass ich auch einen Versuch anstellte, die erhaltene γ-Ketosäure zu reducieren und zwar mittels Natriumamalgan. Die Säure reagierte hierbei gut; das Natriumamalgan wurde ohne Wasserstoffentwicklung rasch verbraucht und es entstand ein im kohlensauren Alkali unlöslicher öliger Körper, der aber nicht weiter untersucht wurde.

Einwirkung des Chlorbenzylacetophenons auf Basen.

Bei den hierüber angestellten Untersuchungen wurde in erster Linie die Einwirkung von Anilin auf das Chlorbenzylacetophenon studiert. Es wurden hierzu eine Reihe von Versuchen angestellt, welche aber ein wenig befriedigendes Resultat lieferten.

Erster Versuch.

2 mol. Anilin und 1 mol. Chlorketon wurden bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben und längere Zeit stehen gelassen. Dann wurde das Anilin durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure entfernt. Der zurückbleibende Körper zeigte sich jedoch durch den Schmelzpunkt 118° nur als unverändertes Chlorketon.

Zweiter Versuch.

Dieselben Mengen Anilin und Chlorketon wurden am Rückflusskühler eine halbe Stunde in alkoholischer Lösung erwärmt. Es wurde aber nur Chlorketon vom Schmelzpunkt 120° zurückgewonnen und eine Spur einer bei 145—155° schmelzenden Verbindung. Der Versuch wurde des öftern wiederholt. Meist trat bei längerem Kochen unter Bildung eines grünvioletten Farbstoffes Verschmierung ein. Da ich als Ursache hiervon die Einwirkung der Luft voraussetzte, so stellte ich weiter folgenden Versuch an.

Dritter Versuch.

2 mol. Anilin und 1 mol. Chlorketon wurden in alkoholischer Lösung in einem Kölbchen mit Bunsenventil eine Stunde lang erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich dann ein Oel ab, welches nur schwierig durch Behandeln mit Eis und verdünnter Salzsäure zum Erstarren gebracht wurde. Beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol wurde eine geringe Menge einer Anilinverbindung vom Schmelzpunkt 155° erhalten.

Da auch diese Methode so wenig Erfolg hatte, so versuchte ich, die beiden Körper ohne Lösungsmittel in der Wärme auf einander einwirken zu lassen.

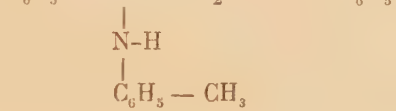
Vierter Versuch.

1 mol. Chlorketon und 2 mol. Anilin wurden auf dem Wasserbade ohne Alkohol 10 Minuten lang erwärmt, dann erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Eis das ausgeschiedene Oel zum Erstarren gebracht. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 155°. Aber auch hier war die Ausbeute nur minimal.

Da aus diesem Versuche sich ergab, dass Anilin mit dem Chlorbenzylacetophenon sich gar nicht oder nur wenig umsetzt, so versuchte ich, da bekanntlich p-Toluidin dort, wo Anilin schlechte Ergebnisse liefert, oft glatt in Reaktion tritt, zunächst die Einwirkung von p-Toluidin auf das Chlorketon.

In der That verlief hier die Reaktion ganz glatt und ich erhielt folgendes:

Paratoluidbenzylacetophenon.



Darstellung: 1,2 gr Chlorbenzylacetophenon und 2,6 gr p-Toluidin wurden gut gemischt in einem Reagensrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Es löste sich bald alles Chlorketon im geschmolzenen p-Toluidin auf; gleich darauf schied sich in der Wärme salzsaures p-Toluidin ab; ich erwärmte noch wenige Augenblicke weiter, liess dann erkalten und stellte darauf in Eis. Dadurch erstarrte das Ganze zu einer festen Masse. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gut ausgewaschen und dann aus verdünntem Alkohol 2 Mal umkrystallisiert. Hierbei schied sich die Paratoluidinverbindung in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 166,5 ^{0} aus.

Eigenschaften: Sie ist in Alkohol ziemlich schwer, leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich:

Analyse: Mit der oben angegebenen Formel übereinstimmend ergab eine Stickstoffbestimmung:

0,2335 gr Substanz gab bei 13° C. und 727,5 mm 10,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{22}H_{21}NO$:	Gefunden:
4,44 % N	5,10 %.

Eine zweite Stickstoffbestimmung gab:

0,191 gr Substanz lieferte bei 23° C. und 731,5 mm 7,85 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{22}H_{21}NO$:	Gefunden:
4,44 % N	4,52 % N.

Für die oben angegebene Formel des Körpers spricht:

1) dass er sich sowohl beim Lösen in kalter concentrierter Schwefelsäure als auch beim Erwärmen mit verdünnter Säure leicht in Keton und p-Toluidinsalz spaltet.

2) dass er sich als chlorfrei erwies,

3) dass er in $CHCl_3$-Lösung mit 1 mol. Brom eine Monobromderivat lieferte.

Monobromparatoluidbenzylacetophenon.

Darstellung: 3 gr Paratoluidinverbindung wurden in Chloroformlösung in der Kälte mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt; das Chloroform wurde freiwillig verdunstet, das Bromid in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit einem Tropfen Bisulfit versetzt und nachher durch Schütteln mit Sodalösung gereinigt. Aus der so gereinigten ätherischen Lösung schied sich die Bromverbindung als weisse Krystallmasse aus; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde sie in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 100,5° erhalten.

Analyse: Eine Brombestimmung ergab:

0,210 gr Substanz gab 0,1012 gr Ag. Br.

Berechnet für $C_{22}H_{20}ONBr$:	Gefunden:
20,30 %	20,50 %

Theoretisch lag es nahe, anzunehmen, dass die p-Toluidinverbindung zur Chinolinringschliessung neige; es wurde daher versucht, durch Lösen in concentrierter Schwefelsäure und nachheriges Giessen auf Eis dies zu bewerkstelligen; leider blieb der Versuch erfolglos, da, wie schon oben angegeben, hierbei Zersetzung eintrat.

Anschliessend an das Studium des Verhaltens von Anilin und p-Toluidin gegen das Chlorketon wurde nun untersucht die

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Chlorbenzylacetophenon.

Da es nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit lag, dass Hydroxylamin als starke Base auf das Chlorketon in dem Sinne wirke, dass sich in erster Linie Salzsäure abspaltet und dann sich das Oxim des Benzalacetophenons bildet:

$$C_6H_5 - CHCl - CH_2 - CO - C_6H_5 + 2\,NH_2OH =$$

$$C_6H_5 - CH = CH - \underset{\underset{N-OH}{\|}}{C} - C_6H_5 + NH_2OH,HCl$$

so stellte ich zunächst dieses Oxim dar. Dasselbe ist bisher noch nicht erhalten worden; ich gewann es durch Erwärmen des Benzalacetophenons mit alkalischer Hydroxylaminlösung.

Benzalacetophenonoxim.

$$C_6H_5 - CH = CH - \underset{\underset{N-OH}{\|}}{C} - C_6H_5$$

Darstellung: Anderthalb Molekule Aetznatron (1,5 gr), in wenig wässerigem Alkohol gelöst, wurden allmälich zu der aequivalenten Menge von ebenfalls in

wässerigem Alkohol gelöstem salzsauren Hydroxylamin (2,1 gr) zugegeben. In die so erhaltene Mischung wurde dann die alkoholische Lösung von Benzalacetophenon (4,1 gr) zufliessen gelassen. Das Gemisch wurde dann auf dem Wasserbade 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Darauf liess ich das Reaktionsprodukt einen Tag lang in der Kälte stehen; hierbei schied sich nur ein geringer Niederschlag aus; jedoch erhielt ich bei Zugabe von Wasser zur abgekühlten Lösung eine reichliche Fällung. Dieselbe wurde abgesaugt und auf Thontellern gut getrocknet. Durch viermaliges Umkrystallisieren dieses Rohproduktes aus Alkohol erhielt ich den reinen Körper in langen, feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°—108°.

Uebereinstimmend mit der oben angegebenen Formel ergab eine Stickstoffbestimmung:

0,2375 gr Substanz gab bei 11° und 746,5 mm 15,1 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{13}NO$:	Gefunden:
6,29 %	6,407 %

Als Oxim des ungesättigten Ketons erwies sich der Körper:

1) durch Addition von Brom.

Das Ketoxim addiert in Chloroformlösung leicht Brom. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich das Dibromid zunächst als öliger Körper ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aether unter gleichzeitiger Behandlung mit wenig Natriumbisulfid lässt er sich reinigen, wird krystallinisch und zeigt den Schmelzpunkt 150°.

2) Beim kurzen Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von 25 % wird das Oxim gespalten; das Reaktionsprodukt

wurde durch den Schmelzpunkt 55° als Benzalacetophenon nachgewiesen.

Gegen meine Annahme verlief die

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Chlorbenzylacetophenon.

anders als erwartet; es bildete sich nicht das eben beschriebene Benzalacetophenonoxim, sondern ich erhielt einen Körper, der, wie gleich erörtert werden soll, als

Diphenyldihydroisoxazol

aufzufassen ist.

Darstellung: 4,9 gr Chlorketon = 1 1/2 mol. wurden in Alkohol gelöst und kalt zu einer Lösung von 1 1/2 mol. freiem Hydroxylamin in wässerigem Alkohol zugegeben. Letztere wurde dargestellt, indem 1 1/2 mol. Aetzkali oder Natriumbikarbonat in Wasser gelöst zu der wässerig-alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zugeschüttet wurden. Nach gutem Mischen wurde 1 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt; darauf liess ich erkalten, stellte in ein Kältegemisch und gab Wasser hinzu; es schied sich so ein dickes Oel ab, welches allmählich breiig-fest wurde. Durch Streichen auf Thontteller und Stehenlassen im Vakuumexsiccator erstarrte es vollkommen und liess sich umkrystallisieren. Bei der Mehrzahl der angestellten Versuche erhielt ich so einen aus Alkohol in langen filzigen Nadeln vom Schmelzpunkt 73° krystallisierenden Körper. Bei anderen dagegen auf ganz gleiche Art angestellten Versuchen erhielt ich eine bei 120° schmelzende Verbindung, diese jedoch immer nur mit geringer Ausbeute.

Die Analyse gab für das Hauptprodukt der Reaktion, den Körper vom Schmelzpunkt 73°, folgende Zahlen:

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,260 gr Substanz gab bei 17° C. und 746 mm 15,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$:	Gefunden:
6,30 % N	6,54 % N

Eine Verbrennung von 0,1730 gr Substanz gab 0,512 gr CO_2 und 0,0930 gr H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$:	Gefunden:
C 80,72 %	80,72 %
H 5,84 %	5,97 %

Der Körper erwies sich ferner als chlorfrei.

Nach der aus der Analyse abzuleitenden Molecularformel ist diese Verbindung mit dem Benzalacetophenonoxim isomer; sie unterscheidet sich jedoch ausser durch die Verschiedenheit des Schmelzpunktes wesentlich von derselben durch folgende zwei charakteristische Eigenschaften:

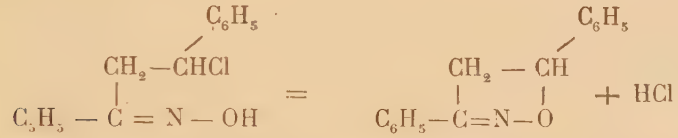
1) Sie addiert kein Brom; sowohl in Chloroform- als auch in Schwefelkohlenstofflösung trat schon beim Zusatz von nur einer Spur Brom Gelbfärbung ein. Durch Verdunstenlassen dess Lösungsmittels, Aufnahme des Rohproduktes mit Aether, Befreien der ätherischen Lösung vom Brom durch Behandeln mit Natriumbisulfit und Auskrystallisieren aus der ätherischen Lösung konnte nur das Ausgangsprodukt wieder gewonnen werden.

2) Kochen mit verdünnten Säuren spaltet im Gegensatz zum Oxim des Benzalacetophenons kein Hydroxylamin ab; so blieb die Verbindung unter anderem beim starken Kochen mit 5procentiger Salzsäure während einer Viertelstunde unverändert; es schied sich ein Oel ab, das in der Kälte wieder erstarrte und den Schmelzpunkt 73° gab.

Dies Verhalten legte mir es nahe, anzunehmen, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Chlorbenzylacetophenon unter Ringbildung verläuft und das oben angegebene:

Diphenyldihydroisoxazol

sich bildet, indem zuerst das Oxim des Chlorbenzylacetophenons entsteht, welches sofort weiter unter Ringschliessung den Körper von der oben angegebenen Konstitution gibt:



Der Austritt von Halogenwasserstoff findet hier in ganz analoger Weise statt, wie bei der von V. Meyer und Chathcart[1] gefundenen Indoxacenringschliessung aus dem Oxim des o-Brombenzophenons. Andrerseits spricht auch für den angegebenen Verlauf der Reaktion, dass nach Claisen und Lowmann[2] die Oxime der 1 : 3 Diketone durch Entziehung von 1 mol. Wasser in Isooxazole übergehen:

Die neben diesem Körper entstehende oben erwähnte Verbindung vom Schmelzpunkt 190°, welche sich zuweilen an Stelle desselben bildet, wurde nur in sehr geringer Menge erhalten; besonders bildete sie sich, wenn ich statt Natriumbikarbonat oder Aetznatron Soda anwandte. Sie zeigt besseres Krystallisationsvermögen als die andere und

[1] Berichte 25. 1498.

[2] Berichte 21. 1149.

zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in Chloroform aus.

Zwei Stickstoffbestimmungen gaben folgendes Resultat:

1) 0,135 gr Substanz gab bei 18° C. und 741 mm 3,9 ccm feuchten Stickstoff.

2) 0,0915 gr Substanz gab bei 14° C. und 742,5 mm 4,5 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden: 1) 3,25%, 2) 3,35%.

Von der Verbindung Schmelzpunkt 73° unterscheidet sie sich durch die Fähigkeit, in Chloroformlösung Brom aufzunehmen, wobei ein Körper vom Schmelzpunkt 95° erhalten wurde. Ferner erwies sie sich als chlorfrei und zeigte sich beständig beim Kochen mit verdünnten Säuren. Leider konnte ich diesen interessanten Körper nicht weiter untersuchen, da es mir nicht gelang, hierzu hinreichende Quantitäten zu erhalten.

Zum Schlusse der Abhandlung bleibt mir noch die Aufgabe, des Näheren auf eine merkwürdige, hochschmelzende Cyanverbindung einzugehen, welche ich schon bei der Nitrildarstellung erwähnt habe und welche, wie dort gesagt, durch Einwirkung von Cyankalium auf das Benzalacetophenon erhalten wurde.

Nachdem ich dieselbe des Oefteren bei der Nitrilbildung in sehr geringen Mengen als Nebenprodukt erhalten und dabei gefunden hatte, dass sie ihre Entstehung der Einwirkung von Cyankalium auf das Benzalacetophenon verdankt, stellte ich zu ihrer Darstellung folgende Versuche an.

Erster Versuch.

1 mol. ungesättigtes Keton wurde in absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 1 mol. Cyankalium in Wasser gelöst zugegeben. Es schied sich jedoch selbst bei längerem Stehen nur unverändertes Keton ab.

Zweiter Versuch.

1 mol. Keton wurde in absolutem Alkohol gelöst, 1 mol. festes Cyankalium zugegeben und darauf Wasser bis zur Lösung des letzteren. Erst wird die Flüssigkeit klar, dann scheidet sich Keton ab.

Dritter Versuch.

Derselbe wurde wie der zweite angesetzt, die klare Lösung aber eine Zeit lang erwärmt; es schied sich hierbei ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich auch beim Kochen nicht mehr löste.

Vierter Versuch.

2,1 gr Benzalacetophenon wurden in absolutem Alkohol gelöst und 0,7 gr Cyankalium desgleichen in verdünntem Alkohol. Beide Lösungen wurden lauwarm zusammengegeben. Es bildete sich kein Niederschlag; deshalb wurde die Mischung 24 Stunden in einem Kölbchen zugekorkt stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein starker Niederschlag abgeschieden, welcher abfiltriert und getrocknet den Schmelzpunkt 202°—220° zeigte. In den meisten Lösungsmitteln ist er unlöslich; in Eisessig löst er sich schwer und krystallisiert daraus in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 249°.

Ganz entsprechend wurde noch ein anderer Versuch angestellt, nur wurde nach dem Zusammengiessen die Mischung sofort 20 Minuten lang gekocht; es schied sich hierbei gleich ein starker Niederschlag aus; derselbe war dem eben beschriebenen im Verhalten ganz gleich.

Auch durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure, also von freier Blausäure in alkoholischer Lösung gelangte ich zu demselben Körper.

Fünfter Versuch.

4,2 gr Keton wurden in Alkohol gelöst, dann 0,3 gr Salzsäure von 38 % zugegeben und 1,4 gr Cyankalium in wenig Wasser gelöst hinzufliessen gelassen. Darauf erwärmte ich auf dem Wasserbade eine Stunde lang, liess erkalten und filtrierte den gebildeten Niederschlag ab. Derselbe wurde mit Alkohol etwas ausgekocht. — Aus dem Filtrat schied sich eine geringe Menge des Nitriles vom Schmelzpunkt 127° ab. — Der Rückstand wurde, um Chlorkalium zu entfernen, mit Wasser gewaschen und sodann aus Eisessig umkrystallisiert; es schieden sich auch hier feine Nadeln vom Schmelzpunkt 249° ab.

Charakteristisch ist für den so erhaltenen Körper seine schwere Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln und sein hoch liegender Schmelzpunkt.

Analyse: Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

1) 0,2318 gr Substanz gab bei 14,5° C. und 752 mm 6,5 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden 3,26 % N.

2) 0,205 gr Substanz gab bei 20° C. und 747 mm 6,2 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden 3,40 % N.

Zwei Verbrennungen ergaben:

1) 0,1465 gr Substanz gab 0,4670 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O.

Gefunden H = 6,18 % C = 86,95 %.

2) 0,1340 gr Substanz gab 0,429 gr CO_2 und 0,0720 gr H_2O.

Gefunden H = 5,97% C = 87,31%.

Diese Zahlen stimmen genau auf die Formel $C_{31}H_{24}ON$, d. h. auf einen Complex von

2 mol. $C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_5 + 1\ CN - 1\ O$.

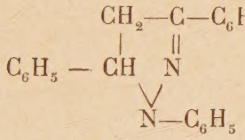
Zusammenstellung

der

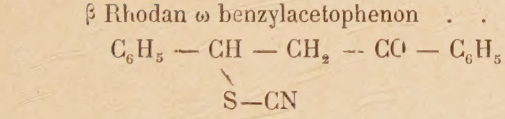
vorgehend beschriebenen und analysierten Körper.

Schmpkt.

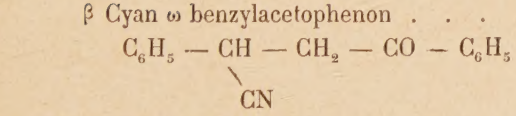
1 : 3 : 5 Triphenylpyrazolin . . . . . 136°



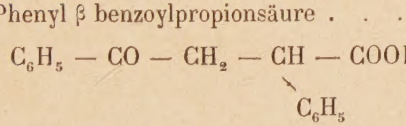
β Rhodan ω benzylacetophenon . . . . . 88-89°



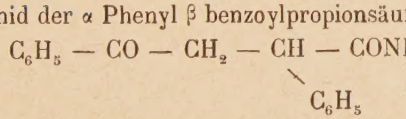
β Cyan ω benzylacetophenon . . . . . 127°



α Phenyl β benzoylpropionsäure . . . . . 153°



Amid der α Phenyl β benzoylpropionsäure . . . 149°



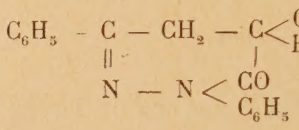
Schmzpkt.

Aethylester . . . . . 37-38°

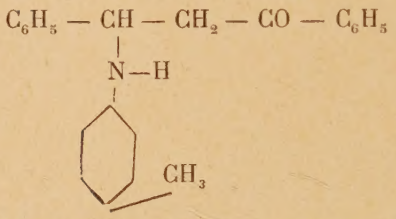
Methylester . . . . . 104°

$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH(C_6H_5) - COO\,C_2H_5\,(CH_3)$

Hydrazonanhydrit . . . . . 122°

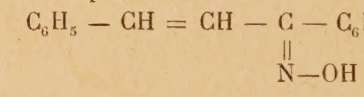


β p. Toluid ω benzylacetophenon. . . . . 166,5°

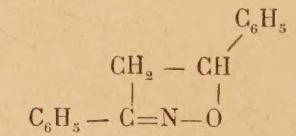


Monobrom p.-Toluid benzylacetophenon . . 100,5°

Benzalacetophenonoxim . . . . . 107-108°



Diphenyldihydroisoxazol . . . . . 73°



und unerkanntes Nebenprodukt hierbei . . 190°

Verbindung der Formel $C_{31}H_{24}NO$ . . . . 249°

Elsäss. Druck. vorm. G. Fischbach, Strassburg. — 4235